

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
 (c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.

004364887

WPI Acc No: 1985-191765/198532

XRAM Acc No: C88-032038

New polyepoxy resins and compsns. prep'd. from new polyether cpds. -
 having excellent heat and water resistance and weatherability

Patent Assignee: DAICEL CHEM IND LTD (DAIL)

Inventor: INOUE K; MURAI T; WATANABE S; YAGII T

Number of Countries: 008 Number of Patents: 013

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
EP 150850	A	19850807	EP 85100950	A	19850130	198532	B
JP 60161973	A	19850823	JP 8414859	A	19840130	198540	
JP 60166675	A	19850829	JP 8414860	A	19840130	198541	
JP 60170620	A	19850904	JP 8427693	A	19840216	198542	
US 4565859	A	19860121	US 85696239	A	19850129	198606	
JP 63072721	A	19880402	JP 87224721	A	19840202	198819	
JP 88031493	B	19880624	JP 8427695	A	19840216	198829	
JP 1152119	A	19890614	JP 87189702	A	19840202	198930	
JP 92010471	B	19920225	JP 8414859	A	19840130	199212	
JP 92012889	B	19920306	JP 87189702	A	19870000	199214	
EP 150850	B1	19920909	EP 85100950	A	19850130	199237	
DE 3586597	G	19921015	DE 3586597	A	19850130	199243	
			EP 85100950	A	19850130		
JP 94025194	B2	19940406	JP 8414860	A	19840130	199417	

Priority Applications (No Type Date): JP 8427693 A 19840216; JP 8414859 A 19840130; JP 8414860 A 19840130; JP 87189702 A 19840202; JP 87224721 A 19840202; JP 8427695 A 19840216

Cited Patents: A3...8703; FR 2112217; GB 904549; No-SR.Pub; US 2765296;
 1.Jnl.Ref

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	--------	----------	--------------

EP 150850	A	E	51	
-----------	---	---	----	--

Designated States (Regional):	CH	DE	FR	GB	IT	LI
-------------------------------	----	----	----	----	----	----

JP 92010471	B		8			
-------------	---	--	---	--	--	--

JP 92012889	B		7			
-------------	---	--	---	--	--	--

EP 150850	B1	E	25	C08G-065/26		
-----------	----	---	----	-------------	--	--

Designated States (Regional):	CH	DE	FR	GB	IT	LI
-------------------------------	----	----	----	----	----	----

DE 3586597	G		C08G-065/26	Based on patent	EP 150850	
------------	---	--	-------------	-----------------	-----------	--

JP 94025194	B2		8	C07D-301/14	Based on patent	JP 60161973
-------------	----	--	---	-------------	-----------------	-------------

Abstract (Basic): EP 150850 A

A novel polyether cpd. (I) and a novel epoxy resin (II) are claimed: where R1 = organic cpd. residue having 1 active H atoms, n, through ne = 0 or 1-100, the sum of n, through ne = 1-100, e = 1-100, A = gp. (A) and B = an oxycyclohexane unit having a substit. and is represented by (III) where X = gp. IV, -CH=CH2 or V (R2 = alkyl, alkylcarbonyl, or arylcarbonyl gp.). An epoxy resin compsn. is formed by mixing (I) with a curing agent.

USE/ADVANTAGE - (i) (I) is useful as a resin with excellent hardness, strength and weatherability. (ii) cured prods. obtd. from (II) may be used as encapsulating agents for semiconductors, insulating varnishes, fibre-reinforced plastics, casting prods. mouldings, etc. (iii) cured prods. obtd. from (II) have excellent mechanical properties (e.g. tensile strength, hardness), electrical properties (e.g. anti-tracking property, anti-arc property) and heat distortion temp., and show low corrosion. (Additionally classified in section E).

0/0

Title Terms: NEW; POLYEPOXIDE; RESIN; COMPOSITION; PREPARATION; NEW; POLYETHER; COMPOUND; HEAT; WATER; RESISTANCE; WEATHER

Dowwent Class: A21

International Patent Class (Main): C07D-301/14; C08G-065/26

International Patent Class (Additional): C07D-303/18; C07D-303/24;
C08G-059/20; C08G-059/40; C08G-065/14; C08G-065/32; C08K-003/00;
C08L-063/00; H01L-023/29

File Segment: CPI

?

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
⑪ 公開特許公報 (A) 昭60-161973

④Int.Cl. * 識別記号 厅内整理番号 ④公開 昭和60年(1985)8月23日
C 07 D 303/14 6640-4C
C 08 G 59/20 6958-4J
// C 08 G 65/32 8319-4J
// C 08 G 65/14 8319-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

④発明の名称 新規なエポキシ樹脂の製造方法

② 特 願 昭59-14860

㉙出 願 昭59(1984)1月30日

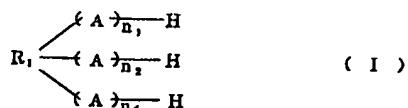
明 翱 寒

1. 発明の名称

新規なエポキシ樹脂の製造方法

2. 特許請求の範囲

一般式(Ⅰ)で表わされる不飽和化合物を、エポキシ化剤と反応させることを特徴とする一般式(Ⅱ)で表わされる新規なエポキシ樹脂の製造方法

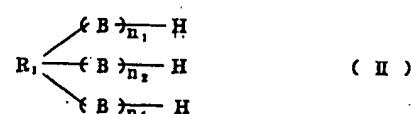
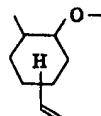


ただし R_1 は 8 個の活性水素を有する有機化合物基。

n_1, n_2, \dots, n_4 は 0 又は 1 ~ 100 の整数で
その和が 1 ~ 100 である。

これは 1 ~ 100 の整数をあらわす

Aはビニル基を有するシクロヘキサン骨格であり、次式で表わされる。

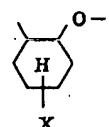


ただし R_1 は 8 個の活性水素を有する有機化合物
物質基。

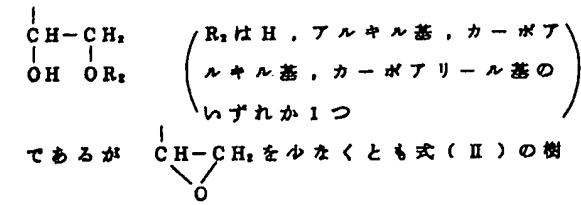
n_1, n_2, \dots, n_4 は 0 又は 1 0 0 の整数でその和が 1 ～ 1 0 0 である。

6は1~199の整数をあらわす。

Bは置換基を有するシクロヘキサン骨格であり、次式で表わされる。



X は $\begin{array}{c} | & | \\ \text{C} & \text{H} - \text{C} \text{H}_2 & , \text{C} & \text{H} = \text{C} \text{H}_2 \\ | & | \\ \text{O} & \end{array}$



脂中に 1 個以上含む。

3. 発明の詳細な説明

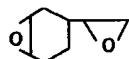
本発明は、耐熱性、耐水性、耐候性にすぐれた新規な脂環式エポキシ樹脂の製造方法に関する。

産業界において、現在最も広く使用されているエポキシ樹脂は、ビスフェノール A とエピクロルヒドリンとの反応によって製造されるところのエーピービス型エポキシ樹脂である。この樹脂は液体から固体までの幅広い製品が得られ、しかもエポキシ基の反応性は高く、常温でポリアミンによって硬化できるという利点をもつている。しかしながらその硬化物は耐水性にすぐれ強じんであるという特徴にもかかわらず、耐候性が悪いこと、耐トラッキング性等の電気的性質が悪いこと、熱変

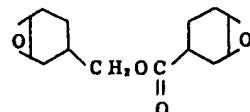
形温度が低いという欠点がある。特に最近超 LSI 等の封止用樹脂に、フェノールやノボラック樹脂とエピクロルヒドリンと反応させたエポキシ樹脂が使用されているが、樹脂中に塩素が数 100 ppm 含まれそれが電子部品の電気特性を悪くする等の問題が起っている。

塩素を含まず、電気特性、耐熱性にすぐれたエポキシ樹脂としては、脂環式エポキシ樹脂がある。これらは 5 員環、6 員環のシクロアルケニル骨格を有する化合物のエポキシ化反応によって製造されている。これらの樹脂のエポキシ基は所謂、内部エポキシ基であり、通常酸無水物による加熱硬化が行なわれるが、反応性が低いため、ポリアミンによる常温硬化はできない。そのため、脂環式エポキシ樹脂の使用範囲を著しく狭いものにしている。

脂環式エポキシ樹脂としては (III)、(IV) の構造を有するものが工業的に製造され、使用されている。



(III)



(IV)

(III) はその粘度が非常に低いこと故に耐熱性エポキシ稀釈剤に使用されているが毒性が強く、作業者の皮膚が著しくかぶれる等の問題がある。

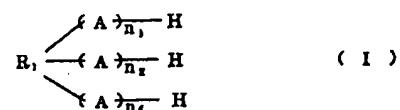
(IV) は不純物が少なく色相が低く、その硬化物の熱変形温度は高いがエステル結合に基づく耐水性の悪さが問題となっている。

さらに (III)、(IV) いずれも低粘度の液状エポキシ樹脂であるため、トランスファー成形等の固型エポキシ樹脂の成形システムを適用することができない。

本発明者等はこの点に鑑み銳意研究を重ねた結果、ビニルシクロヘキサン骨格を有するポリエーテル化合物をエポキシ化剤と反応させることによって脂環骨格を有しながらも速硬性の末端エポキ

シ基をもち、塩素を含まず、耐熱性、電気特性にすぐれたエポキシ樹脂を製造し得ることを見い出し本発明に至った。

即ち、本発明は一般式 (I) で表わされる不飽和化合物を、エポキシ化剤と反応させることを特徴とする一般式 (II) で表わされるエポキシ樹脂の製造方法に関する。

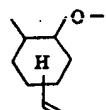


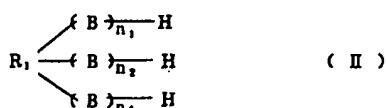
ただし R_1 は ℓ 個の活性水素を有する有機化合物残基。

n_1, n_2, \dots, n_ℓ は 0 又は 1 ~ 100 の整数でその和が 1 ~ 100 である。

ℓ は 1 ~ 100 の整数をあらわす。

A はビニル基を有するシクロヘキサン骨格であり、次式で表わされる。



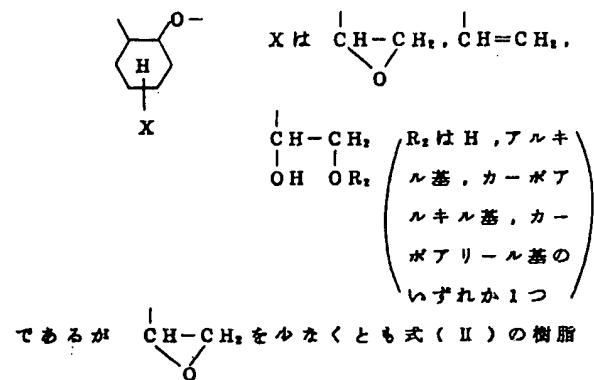


ただし R_1 は ℓ 個の活性水素を有する有機化合物残基。

n_1, n_2, \dots, n_s は 0 又は 1 ~ 100 の整数で
その和が 1 ~ 100 である。

8は1～100の整数をあらわす。

Bは置換基を有するシクロヘキサン骨格であり、次式で表わされる。



中に 1 個以上含む。

本発明の(II)式であらわされる新規エポキシ樹脂の製造において(II)式のR₁は活性水素を有する有機物残基であるが、その前駆体である活性水素を有する有機物としては、アルコール類、フェノール類、カルボン酸類、アミン類、チオール類等があげられる。

アルコール類としては、1価のアルコールでも多価アルコールでもよい。

例えはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール等の脂肪族アルコール、ペンジルアルコール、のような芳香族アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3'ブタジオール、1,4'ブタジオール、ベジタンジオール、1,6'ヘキサンジオール、ネオベンチルグリコール、オキシビバリン酸のネオベンチルグリコールエステル、シクロヘキサンジメタノール、グリセリン、ジグ

リセリン, ポリグリセリン, トリメチロールプロパン, トリメチロールエタン, ペンタエリスリトール, ジペンタエリスリトール, 等がある。

フェノール類としては、フェノール、クレゾール、カテコール、ビロガロール、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ビスフェノールA、ビスフェノールF、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビスフェノールS、フェノール樹脂、クレゾールノボラック樹脂等がある。

カルボン酸類としてはギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、動植物油の脂肪酸、フマル酸、マレイニ酸、アジピン酸、ドデカン2酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ポリアクリル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等がある。また乳酸、クエン酸、オキシカブロン酸、等、水酸基とカルボン酸を共に有する化合物もあげられる。

アミン類としてはメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ベンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、4,4'-ジアミノジフ

エニルメタン、イソホロジアミン、トルエンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、エタノールアミン等がある。

チオール類としては、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、フェニルメルカプタン等のメルカプト類、メルカプトプロピオン酸あるいはメルカプトプロピオン酸の多価アルコールエステル、例えばエチレングリコールジメルカプトプロピオン酸エステル、トリメチロールプロパントリメルカプトプロピオン酸エステル、ペンタエリスリトールペンタメルカプトプロピオン酸エステル等があげられる。

さらにその他、活性水素を有する化合物としてはポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル部分加水分解物、デンプン、セルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ヒドロキシエチルセルロース、アクリルポリオール樹脂、ステレンアリルアルコール共重合樹脂、ステレン-アレイン酸共重合樹脂、アルキッド樹脂、

ポリエステルポリオール樹脂、ポリエステルカルボン酸樹脂、ポリカブロラクトンポリオール樹脂、ポリプロピレンポリオール、ポリエトラメチレンゴリコール、等がある。

また活性水素を有する化合物は、その骨格中に不飽和2重結合を有していても良く、具体例としては、アリルアルコール、アクリル酸、メタクリル酸、3-シクロヘキセンメタノール、テトラヒドロフタル酸等がある。

この場合、エポキシ樹脂の一般式(Ⅱ)に於て、不飽和2重結合は全部または一部エポキシ化されたものとなる。

一般式(Ⅱ)における n_1, n_2, \dots, n_4 は0又は1~100の整数であり、その和が1~100であるが、100以上では融点の高い樹脂となり取り扱いにくく、実際上は使用できるようなものとはならない。

δ は1~100までの整数である。

式(Ⅱ)におけるBの置換基Xのうち

$\backslash \text{CH}-\text{CH}_2$ が多ければ多い程好ましい。特に

$\backslash \text{CH}-\text{CH}$ は少なければ少ないと程好ましい。

すなわち、本発明においては、置換基Xは、

$\backslash \text{CH}-\text{CH}_2$ が主なものである。

本発明の(Ⅱ)式で表わされる新規エポキシ樹脂の製造は活性水素を有する有機化合物を開始剤にし、4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイドを開環重合させることによって得られるポリエーテル樹脂、すなわち、ビニル基側鎖を有するポリシクロヘキセンオキサイド重合体を過酸等の酸化剤すなわちエポキシ化剤でエポキシ化することによって行なうことができる。

4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイドは、ブタジエンの2量化反応によって得られるビニルシクロヘキセンを過酢酸によって部分エポキシ化

することによって得られる。

4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイドを活性水素存在下に重合させる時には触媒を使用することが好ましい。

触媒としてはメチルアミン、エチルアミン、ブロビルアミン、ビペラジン等のアミン類、ビリジン類、イミダゾール類、等の有機塩基類、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等の有機酸類、硫酸、塩酸等の無機酸、ナトリウムメチラート等のアルカリ金属類のアルコラート類、KOH、NaOH等のアルカリ類、BF₃、ZnCl₂、AlCl₃、SnCl₄等のルイス酸又はそのコンプレックス類、トリエチルアルミニウム、ジエチル亜鉛等の有機金属化合物を用いることができる。

これらの触媒は反応物に対して0.01~10%好ましくは0.1~5%の範囲で使用することが出来る。反応温度は-70~200°C好ましくは-30°C~100°Cである。

反応には溶媒を用いて行なうこともできる。溶媒としては活性水素を有しているものは使用するこ

とができない。

すなわち、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族溶媒その他エーテル、脂肪族炭化水素、エステル類等を使用することができる。

さて、本発明においてはこのようにして合成したビニル基側鎖を有するポリシクロヘキセンオキサイド重合体をエポキシ化剤によってエポキシ化することによって式(Ⅱ)の新規エポキシ樹脂を製造することを特徴とする。

エポキシ化剤としては過酸類、ハイドロバーオキシド類のどちらかを用いることができる。

過酸類としては、過ギ酸、過酢酸、過安息香酸、トリフルオロ過酢酸等を用いることができる。

このうち特に過酢酸は工業的に安価に入手可能でかつ安定度も高く、好ましいエポキシ化剤である。

ハイドロバーオキサイド類としては過酸化水素、ターシャリブチルハイドロバーオキサイド、ク

メンバーオキサイド等を用いることができる。

エポキシ化の際には必要に応じて触媒を用いることができる。例えば過酸の場合、炭酸ソーダなどのアルカリや硫酸などの酸を触媒として用い得る。またハイドロバーオキサイドの場合、タングステン酸と苛性ソーダの混合物を過酸化水素と、あるいは有機酸を過酸化水素と、あるいはモリブデンヘキサカルボニルをターシャリップチルハイドロバーオキサイドと使用して触媒効果を得ることができる。

エポキシ化反応は、装置や原料物性に応じて溶媒使用の有無や反応温度を調節して行なう。

用いるエポキシ化剤の反応性によって、使用できる反応温度域は定まる。

好ましいエポキシ化剤である過酢酸についていえば、0～70℃が好ましい。0℃以下では反応が遅く、70℃以上では過酢酸の分解を起する。

また、ハイドロバーオキサイドの一例であるターシャリップチルハイドロバーオキサイド／モリブデン三酸化物ジアセチルアセトナート系では、同

じ理由で20～150℃が好ましい。

溶媒は、原料粘度の低下、エポキシ化剤の希釈による安定化等の目的で使用することが出来る。

過酢酸の場合であれば、芳香族化合物、エーテル化合物、エステル化合物、ケトン化合物等を溶媒として用いることができる。

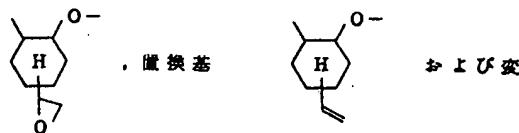
不飽和結合に対するエポキシ化剤の仕込みモル比は、不飽和結合をどれ位残存させたいか等の目的に応じて変化させることが出来る。エポキシ基が多い化合物が目的の場合、エポキシ化剤は不飽和基に対し等モルかそれ以上加えるのが好ましい。

但し、経済性および次に述べる副反応の問題から2倍モルを越えることは通常不利であり、過酢酸の場合、1～1.5倍モルが好ましい。

エポキシ化反応の条件によって、オレフィン結合のエポキシ化と同時に原料中の置換基

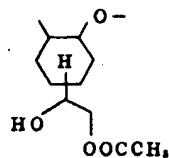


がエポキシ化剤等と副反応を起こした結果、変性された置換基が生じ、目的化合物中に含まれてくる。目的化合物中の置換基



成された置換基の3者の比はエポキシ化剤の種類、エポキシ化剤とオレフィン結合のモル比、反応条件によって定まる。

変成された置換基は、例えば、エポキシ化剤が過酢酸の場合、下の様な構造のものが主であり、生成したエポキシ基と、副生した酢酸から生じる。



濃縮等の通常の化学工学的手段によって、目的化合物を反応粗液から取り出すことができる。

本発明によって得られる新規なエポキシ樹脂は一般に混合物として得られる場合が多い。

このようにして得られた新規なエポキシ化合物は、フェノールノボラック樹脂やその他の硬化剤によって架橋することによって、その塩素不純物の低さから優れたLSI封止材料として用いることができる。

またコイルの含浸等のエポキシドの従来の用途の代替としても重合度等を自由に調整することにより、性能を適合させることができる長所を有している。さらにLEDや半導体の封止剤、塗料等、幅広い用途に適用できる。

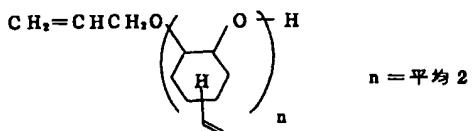
以下に実施例をあげて、さらに本発明を詳しく説明する。

実施例-1

アリルアルコール 116g(2モル)、4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイド 496g(4モル)およびBF₃エーテラート 3.1gを60℃で混合し、ガスクロマトグラフィー分析で4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイドの転

化率が9.8%以上になるまで反応させた。得られた反応粗液に酢酸エチルを加えて水洗し、次に酢酸エチル層を濃縮して粘稠液体を得た。

生成物の赤外線吸収スペクトルにおいて、原料に見られた810, 850 cm⁻¹のエポキシ基による吸収が無くなっていること、1080, 1150 cm⁻¹にエーテル結合による吸収が存在すること、ガスクロマトグラフィー分析で、生成物中のアリルアルコールはごく微量であるが赤外線吸収スペクトルで3450 cm⁻¹にOH基の吸収があることから本化合物は下式で示される構造であることが確認された。



この化合物4.34gを酢酸エチルに溶解して反応器に仕込み、これに過酢酸3.88gを酢酸エチル溶液として2時間にわたって滴下した。この間

反応温度は40℃に保った。過酢酸の仕込み終了後、40℃でさらに6時間熟成した。

反応粗液に酢酸エチルを追加し、炭酸ソーダ41.6gを含むアルカリ水で洗い、続いて蒸留水でよく洗浄した。

酢酸エチル層を濃縮し、粘稠な透明液体を得た。この化合物はオキシラン酸素含有率が9.97%で、赤外線吸収スペクトルで1260 cm⁻¹にエポキシ基による特性吸収が見られた。さらに、1640 cm⁻¹に残存ビニル基による吸収が見られること、3450 cm⁻¹にOH基、1730 cm⁻¹に、

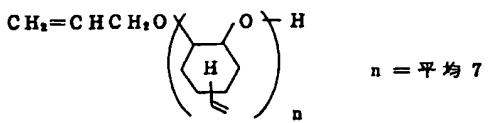
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{--} \parallel \\ \text{--CO--} \end{array}$ 基による吸収が見られることから本化合物は一般式(I)の構造(R_1 :グリシジル基またはアリル基, $n = \text{平均 } 2$, エポキシ基に酢酸が付加した基を一部含む)であることを確認した。

実施例-2

実施例-1と同様の操作で、アリルアルコール5.8g, 4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイド8.68g, $\text{BF}_3 \cdot \text{エーテラート}$ 4.7gを反

応させ、粘稠な液状の生成物を得た。

生成物の赤外線吸収スペクトルにおいて、原料に見られた810, 850 cm⁻¹のエポキシ基による吸収が無くなっていること、1080, 1150 cm⁻¹にエーテル結合による吸収が存在すること、ガスクロマトグラフィー分析で、生成物中のアリルアルコールはごく微量であるが赤外線吸収スペクトルで3450 cm⁻¹にOH基の吸収があることから本化合物は下式で示される構造であることが確認された。



さらに実施例-1と同様にこの化合物4.9.2gと過酢酸3.95gの反応を行ない、粘稠な透明液体を得た。

この化合物はオキシラン酸素含有率が9.27%で、赤外線吸収スペクトルで1260 cm⁻¹にエポキシ基による特性吸収が見られた。さらに、

1640 cm⁻¹に残存ビニル基による吸収が見られること、3450 cm⁻¹にOH基、1730 cm⁻¹に、

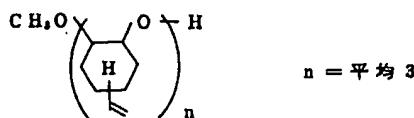
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{--} \parallel \\ \text{--CO--} \end{array}$ 基による吸収が見られることから本化合物は一般式(I)の構造(R_1 :グリシジル基またはアリル基, $n = \text{平均 } 7$, エポキシ基に酢酸が付加した基を一部含む)であることを確認した。

実施例-3

実施例-1と同様な操作で、メタノール6.4g, 4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイド7.44g, $\text{BF}_3 \cdot \text{エーテラート}$ 4.1gを反応させ、粘稠な液状の生成物を得た。

生成物の赤外線吸収スペクトルにおいて、原料に見られた810, 850 cm⁻¹のエポキシ基による吸収が無くなっていること、1080, 1150 cm⁻¹にエーテル結合による吸収が存在すること、ガスクロマトグラフィー分析で、生成物中のアリルアルコールはごく微量であるが赤外線吸収スペクトルで3450 cm⁻¹にOH基の吸収があることから本化合物は下式で示される構造であることが

確認された。



さらに実施例-1と同様にこの化合物 5.73g と過酢酸 3.87g の反応を行ない、粘稠な透明液体を得た。

この化合物はオキシラン酸素含有率が 9.03% で、赤外線吸収スペクトルで 1260 cm^{-1} にエポキシ基による特性吸収が見られた。さらに、 1640 cm^{-1} に残存ビニル基による吸収が見られる事と、 3450 cm^{-1} に OH 基、 1730 cm^{-1} に C=O 基による吸収が見られることから本化合物は一般式(I)の構造 (R_1 : メチル基, $n = \text{平均 } 3$, エポキシ基に酢酸が付加した基を 1 部含む)であることを確認した。

参考例

実施例 1, 2, 3 で合成したエポキシ樹脂中の

(キュアゾール C₁₁Z, 四国化成工業(株))を用いた。又、比較用樹脂として、代表的な脂環式エポキシ樹脂である 3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシラート(セロキサイド 2021, ダイセル化学工業(株))を用い、下記の配合処方で配合を行い、120℃で約1分間融融混合した後冷却して配合物を得た。得られた配合物を JIS-C 2104-7(熱板法)によって120℃に於けるグルタイムを測定し、表2の結果を得た。本発明の樹脂は従来の脂環式エポキシ樹脂よりも硬化性が高い事がわかる。

配合処方	エポキシ樹脂	1.0 当量
	PSF-4300	1.0 当量
	キュアゾール C ₁₁ Z (配合物に対して)	0.7 重量%

全塩素量の測定を行つた。

測定は試料約 2g を秤量し、酸素ボンベで分解・燃焼して測定し、表1の結果を得た。エピクロヒドリンを出発原料とした、通常のエポキシ樹脂においては全塩素は通常数百 ppm 程度含まれている事を考えれば、本発明の樹脂の全塩素は非常に少い事がわかる。

表1 エポキシ樹脂中の全塩素量

エポキシ樹脂	実施例1 の生成物	実施例2 の生成物	実施例3 の生成物
全塩素量 (ppm)	1.0	1.5	1.3

応用例1

実施例 1, 2, 3 の生成物に硬化剤を配合してグルタイムを測定し、エポキシ樹脂の硬化性の検討を行つた。硬化剤としてノボラック型フェノール樹脂(PSF-4300 群栄化学工業(株))を用い、硬化触媒として 2-ウンデシルイミダゾール

表2 配合物のグルタイム

エポキシ 樹脂	実施例1 の生成物	実施例2 の生成物	実施例3 の生成物	セロキサイド 2021
グルタイム	12分40秒	9分50秒	20分20秒	23分10秒

応用例2

実施例 1, 2, 3 の化合物を用いて硬化物の物性測定を行つた。

硬化剤及び硬化触媒は応用例 1 と同じものを用い、下記の配合処方を応用例 1 と同様な方法で混合を行い、配合物を得た。得られた配合物を粉碎し、プレス成型によって試験片を得た。成型は 9.0 ~ 10.0 kgf/cm² の加圧下で、60℃より 170℃まで約 30 分で昇温し、更に加圧下 170℃で 10 分放置後、180℃に設定したオーブン中で 2 時間後硬化を行つた。得られた硬化物を切削加工によって試験片とし、JIS-K-6911 によって物性の測定を行い、表 3 の結果を得た。

配合处方 エポキシ樹脂 1.0 当量
 PSF-4300 0.9 当量
 キュアーグルG₁Z (配合物に対して)

特開昭60-161973(8)

手 纨 补 正 齐 (自第)

昭和60年3月15日

特許庁長官 志賀 学 殿

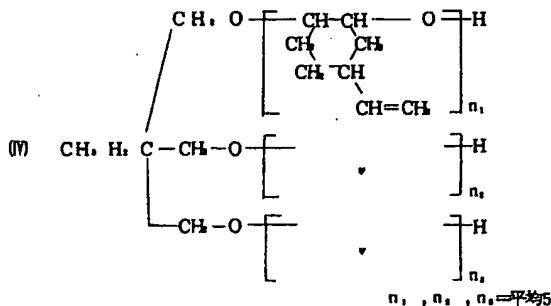
表 3 硬化物の物性

性状	実施例1 の生成物	実施例2 の生成物	実施例3 の生成物
吸水率(%)	0.22	0.26	0.21
熱変形温度(℃)	131	192	134
体積固有抵抗(MPa ²)	9.0×10^9	1.2×10^{10}	1.6×10^{10}

1. 事件の表示
昭和 59 年特許願第 14860 号
2. 発明の名称
新規なエポキシ樹脂の製造方法
3. 補正をする者
事件との関係 等許出願人
郵便番号 590
住所 大阪府堺市鉄砲町 1 番地
名称 (290) ダイセル化学工業株式会社
代表者氏名 久保田 美文
4. 補正の対象
明細書の「発明の詳細な説明」の欄。
5. 補正の内容
明細書の第 27 頁表 3 の次に以下の「実施例-4」
を追加する。

实施例一 4

トリメチロールプロパン 1.34g (1 モル)、ビニルシクロヘキセンモノエポキシド 1.863g (0.16モル) を実施例 1 と同様の方法にて反応させ生成物を得た。得られた生成物を元素分析、IR, NMRにより分析したところ式(4)で示される構造であることを確認した。



IR分析では実施例-1と同様810, 850および1850cm⁻¹のエポキシ基の吸収は消失し、1080cm⁻¹のエーテル結合の吸収が新らしく生成した。さらには、910cm⁻¹, 1640cm⁻¹のビニル基の吸収が残存している。

NMRでは、実施例1と同様のピークが確認された。元素分析値を次に示す。

分析値	C 7 6.05	H 9.65
理論値	C 7 5.82	H 9.73

以上の結果より(1)式の構造を確認した。

さらに実施例-1と同様にこの化合物573gと過酢酸387gの反応を行ない、粘稠な透明液体を得た。

この化合物はオキシラン酸素含有率が 9.03 % で、赤外線吸収スペクトルで 1260 cm^{-1} にエボキシ基による特性吸収が見られた。さらに、

1 6 4 0 cm^{-1} に残存ビニル基による吸収が見られること、3 4 5 0 cm^{-1} に O H 基、1 7 3 0 cm^{-1} に
O

—CO—基による吸収が見られることから本化合物は一般式(I)の構造 (R_1 : トリメチロールプロパン残基 $\delta = 3$ 、 n_1, n_2, n_3 = 平均 5、エポキシ基に酢酸が付加した基を 1 部含む) であることを確認した。

手 続 業 正 書 (自発)

昭和60年3月14日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示

昭和59年特許願第14860号

2. 発明の名称

新規なエポキシ樹脂の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

郵便番号 590

住 所 大阪府堺市鉄砲町1番地

名 称 (290)ダイセル化学工業株式会社

代表者氏名 久保田 美文

4. 補正の対象

1) 明細書の「特許請求の範囲」の欄。

2) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄。

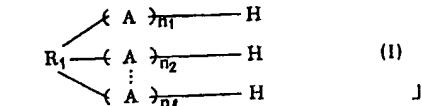
5. 補正の内容

1) 別紙の通り。

2) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄を以下の通り補正する。

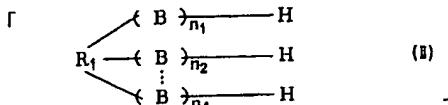


(1) 明細書第6頁の一般式(I)を



と訂正する。

(2) 同第7頁の一般式(II)を



と訂正する。

(3) 同第7頁下から5~8行目、「カーポアルキル基、カーポアリール基」を「アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基」と訂正する。

(4) 同第8頁下から2行目、「オキシビタリン酸」の後の「、」を削除する。

(5) 同第9頁8~9行目、「フェノール樹脂」を「フェノールノボラック樹脂」と訂正する。

(6) 同第9頁下から8行目の「フタル酸」を「フタル酸」と訂正する。

(7) 同第10頁7行目の「メルカプト類」を

「メルカプタン類」と訂正する。

(8) 同第10頁9~10行目の「エチレングリコールジメルカプトプロピオン酸エステル」を「エチレングリコールビスマルカプトプロピオン酸エステル」と訂正する。

(9) 同第10頁10~12行目の「トリメチロールプロパントリメルカプトプロピオン酸エステル」を「トリメチロールプロパントリスメルカプトプロピオン酸エステル」と訂正する。

(10) 同第10頁下から9~8行目の「ペンタエリスリトールペンタメルカプトプロピオン酸エステル」を「ペンタエリスリトールテトラキスマルカプトプロピオン酸エステル」と訂正する。

(11) 同第10頁下から1行目の「アレイン酸」を「マレイン酸」と訂正する。

(12) 同第12頁1行目の「好ましい、特に」を「好ましく、逆に」と訂正する。

(13) 同第12頁下から9行目の「オキサイド」を「オキシド」と訂正する。

(14) 同第12頁下から3行目の「オキサイド」

を「オキシド」と訂正する。

(15) 同第13頁2行目の「オキサイド」を「オキシド」と訂正する。

(16) 同第13頁下から10行目、「 BF_3 」の後の「、」を削除し、同下から10行目の「 $AlCl_3$ 」を「 $AlCl_5$ 」と訂正する。

(17) 同第14頁下から9~10行目の「ハイドロパーオキシド類」を「ハイドロパーオキサイド類」と訂正する。

(18) 同第15頁下から4行目の「分解を起する。」を「分解が起きる。」と訂正する。

(19) 同第16頁下から4行目の「オキサイド」を「オキシド」と訂正する。

(20) 同第18頁下から1行目の「オキサイド」を「オキシド」と訂正する。

(21) 同第20頁下から7行目の「一般式(I)」を「一般式(II)」と訂正する。

(22) 同第20頁下から7行目の「グリシジル基」を「グリシジルエーテル基」と訂正する。

(23) 同第20頁下から6行目の「アリル基」を

「アリロキシ基」と訂正する。

60 同第20頁下から2~1行目の「オキサイド」を「オキシド」と訂正する。

60 同第22頁4行目の「一般式(I)」を「一般式(II)」と訂正する。

60 同第22頁4行目の「グリシジル基」を「グリシジルエーテル基」と訂正する。

60 同第22頁5行目の「アリル基」を「アリロキシ基」と訂正する。

60 同第22頁9行目の「オキサイド」を「オキシド」と訂正する。

60 同第22頁下から4~5行目の「アリルアルコール」を「メタノール」と訂正する。

60 同第23頁下から5行目の「一般式(I)」を「一般式(II)」と、同下から5行目の「メチル基」を「メトキシ基」とそれぞれ訂正する。

60 同第24頁1行目の「行つた。」を「行なつた。」と訂正する。

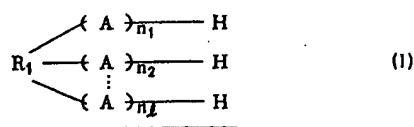
60 同第24頁7行目の「少い事」を「少ない事」と訂正する。

60 同第26頁下から4行目の「行つた。」を「行なつた。」と訂正する。

60 同第27頁5行目の「キニアゾールG₁₁Z」を「キニアゾールC₁₁Z」と訂正する。

特許請求の範囲

一般式(I)で表わされる不飽和化合物を、エポキシ化剤と反応させることを特徴とする一般式(II)で表わされる新規なエポキシ樹脂の製造方法

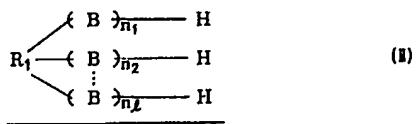
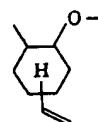


ただしR₁はd個の活性水素を有する有機化合物残基。

n₁, n₂, ..., n_dは0又は1~100の整数でその和が1~100である。

dは1~100の整数をあらわす。

Aはビニル基を有するシクロヘキサン骨格であり、次式で表わされる。

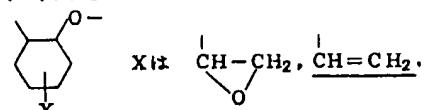


ただしR₁はd個の活性水素を有する有機化合物残基。

n₁, n₂, ..., n_dは0又は1~100の整数でその和が1~100である。

dは1~100の整数をあらわす。

Bは置換基を有するシクロヘキサン骨格であり、次式で表わされる。



$\text{CH}-\text{CH}_2$ (R₂はH, アルキル基, アルキルカルボニル基のいずれか1つ)

であるが $\text{CH}-\text{CH}_2$ を少なくとも式(II)の樹脂中に

1個以上含む。